

SÉRIE A, N° 198

N° D'ORDRE :

222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. GRARD

Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique.

Licencié ès Sciences chimiques.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE ET DE SON
DÉRIVÉ, LA DIALDÉHYDE MALONIQUE BROMÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Février 1930 devant la Commission d'examen.

MM. FABRY..... *Président.*

LESPIEAU... }

M^{me} RAMART-LUCAS.. }

Examineurs.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SÉRIE A, N^o 198

N^o D'ORDRE :

222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. GRARD

Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique.

Licencié ès Sciences chimiques.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE ET DE SON
DÉRIVÉ, LA DIALDÉHYDE MALONIQUE BROMÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1930 devant la Commission d'examen.

MM. FABRY..... *Président.*

LESPIEAU... }

M^{me} RAMART-LUCAS.. }

Examineurs.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	A. JOANNIS.	A. FERNBACH.
	H. LE CHATELIER.	A. LEDUC.
	H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.

<i>Professeurs</i>	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. G. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY....	Physique.
	CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND....	Géolog. structurale et géolog. appliquée
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.
	P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT....	Anatomie et histologie comparées
	O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
	L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
	EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
	HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	CH. JACOB.....	Géologie.
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.



E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.) M. GUICHARD.... Chimie minérale. A. GUILLET.... Physique. G. MAUGUIN.... Minéralogie. L. BLARINGHEM Botanique A. MICHEL-LÉVY Pétrographie. A. DEREIMS.... Géologie. A. DENJOY.... Calcul diff. et int. H. BENARD.... Physique (P.C.N.). E. DARMOIS.... Physique. G. BRUHAT.... Physique. H. MOUTON.... Chimie physique.	L. JOLEAUD..... Paléontologie. M. JAVILLIER.... Chimie biologique. A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.). F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés). ROBERT-LÉVY.... Zoologie. L. DUNOYER.... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.). A. DEBIERNE.... Radioactivité. M. FRECHET.... Calcul des probabilités et phys. mathém.
---	---

Secrétaire..... A. PACAUD

A MONSIEUR LESPIEAU

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555822_0055

ÉTUDE DE L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE ET DE SON DÉRIVÉ LA DIALDÉHYDE MALONIQUE BROMÉE

Par M. GRARD

La dialdéhyde malonique bromée $\text{CHO} - \text{CHBr} - \text{CHO}$ a été découverte par M. Lespieau ⁽¹⁾ ; il a caractérisé ce composé aldéhydique par des produits de condensation bien cristallisés en particulier par les pyrazols résultant de l'action de l'hydrazine ou de la phényl-hydrazine. Depuis, cette dialdéhyde a fait l'objet d'une étude très sommaire au Laboratoire de Claisen.

M. Lespieau m'a proposé de compléter sur certains points cette étude et en particulier de préciser la nature de l'équilibre pouvant exister entre les deux formes tautomériques de ce corps (dialdéhyde et aldéhyde Enol).

La méthode de préparation de la dialdéhyde indiquée par M. Lespieau ⁽¹⁾ implique l'intervention d'un brillant soleil. Elle n'est donc praticable qu'au fort de l'été. Aussi ai-je adopté une méthode préconisée ultérieurement par M. Claisen ; elle se résume ainsi : préparer d'abord l'acétal propargylique, puis fixer 2 atomes de brome sur cet acétal ; une réaction se manifeste alors spontanément, qui aboutit à la formation de la dialdéhyde.

⁽¹⁾ LESPIEAU. *Comptes rendus*, t. CXXXIII, (2), p. 538, 1901.

Cette méthode est assez longue et pénible ; de plus elle fournit des rendements très variables, mais elle conduit d'abord à un composé acétylénique très intéressant, l'acétal propargylique. Aussi me suis-je attardé à cet stade intermédiaire pour étudier les réactions les plus caractéristiques de cet acétylénique.

Ce travail se divise donc en deux parties :

- 1^o Etude de l'acétal propargylique ;
- 2^o Etude de son dérivé, la dialdéhyde malonique bromée.

ACÉTAL PROPARGYLIQUE

Préparation de l'acétal

Après de nombreux essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Sur une molécule d'acroléine on fixe 2 atomes de brome en maintenant la température inférieure à 5°. Le dibromure ainsi obtenu, soigneusement desséché sur du chlorure de calcium est distillé immédiatement dans le vide — il passe sous 10 mm. entre 73°-75° — il est alors acétalisé à l'aide d'un mélange d'alcool absolu et d'orthoformiate d'éthyle.

Pour 200 g. de $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CHO}$ on emploie :

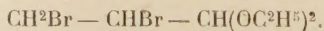
150 g. orthoformiate

128 g. alcool absolu

Il convient de bien agiter pendant la réaction qui doit s'opérer à une température inférieure à 5°.

Après un repos de quelques heures, on distille l'alcool sous pression réduite puis on chasse tout ce qui passe avant 110° sous une pression de 10-15 mm.

Le résidu de couleur orangée est constitué en majorité par l'acétal du dibromure d'acroléine :



On attaque alors cet acétal sans distillation préalable, par une solution concentrée de potasse alcoolique. La concentration optima est aux environs de 20 o/o ce qui représente approximativement la saturation de la solution. Une concentration supérieure en potasse diminuerait beaucoup le rendement des opérations ultérieures, en augmentant les fractions de queue au détriment du produit intéressant. On laisse donc tomber graduellement le bromure, dans la solution potassique, tout en refroidissant légèrement.

Enfin, on chauffe le mélange pendant 2 heures au réfrigérant ascendant pour parachever la réaction.

On décante alors le liquide pour l'isoler du précipité de bromure de potassium formé, puis à l'aide d'une puissante colonne on élimine par distillation la majeure partie de l'alcool. Le résidu est agité avec de l'eau ; on recueille l'acétal qui vient surnager et on ajoute l'eau restante au bromure de potassium, celui-ci se dissout tandis que l'acétal dont il était resté imprégné remonte ; on sépare ce dernier et on l'ajoute au précédent.

Pour retirer du jus aqueux les dernières traces d'acétal, j'ai eu recours à deux méthodes :

1^o Epuiser plusieurs fois à l'éther le jus et réunir les différents extraits à l'acétal déjà obtenu ;

2^o Distiller la tête du jus jusqu'à la température de 100° et soumettre le distillat à une rectification soignée ; l'alcool distille et une décantation s'effectue spontanément au sein du ballon. La couche supérieure est de l'acétal renfermant un peu d'alcool ; la couche inférieure est de l'eau avec de l'alcool ; la couche supérieure est réunie au mélange des deux premières portions. Ce mélange, après avoir subi une dessiccation soignée sur le carbonate de potassium est distillé dans un vide partiel pour éliminer les fractions de queue puis rectifié sous la pression ordinaire. La fraction de tête qui passe jusqu'à 137° est recueillie séparément, puis l'acétal distille entre 137° et 141°.

La fraction de tête est alors additionnée de 4 à 5 volumes d'eau ; l'acétal décante, il est desséché sur CaCl_2 redistillé, et réuni à la fraction principale.

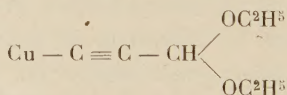
Rendement. — La mise en œuvre de 600 g. acroléine conduit à environ 500 g. acétal ce qui correspond à un rendement de 35 o/o à partir de l'acroléine.

Réactions caractéristiques de l'acétal propargylique

A. — RÉACTIONS INTÉRESSANT L'HYDROGÈNE ACIDE TERMINAL

I. — Formation du précipité cuivreux

L'acétal propargylique fournit avec le réactif cuivreux le précipité jaune caractéristique de la fonction acétylénique vraie. Mais la précipitation exige certaines précautions ; en effet, le précipité est soluble dans un excès du réactif si celui-ci est concentré ; il convient donc d'employer ce dernier sous la forme d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux saturée, diluée d'environ 10 fois son volume d'eau ; on agitera un léger excès de ce réactif avec l'acétal propargylique pris en solution alcoolique pour faciliter le mélange ; le précipité apparaît immédiatement ; après filtration sur toile fine, on le purifie par des lavages à l'eau ammoniacale (pour éliminer toute trace de sel minéral de cuivre), à l'alcool et à l'éther. Il se présente alors sous la forme d'une poussière jaune cristalline (rétablissant la lumière entre nicols croisés), assez soluble dans le chloroforme fondant au bloc-Maquenne à 160° puis déflagrant. L'analyse lui assigne la formule :



Analyse :

Substance	0 g. 2
CuO obtenu	0 g. 0835
Cu o/o trouvé : 33,29 ; calculé : 34,15	

Doublément de la molécule

Le précipité cuivreux permet de doubler la molécule et, par là-même, de préparer un diacétal diacétylénique.

L'on sait que des doubléments analogues s'obtiennent par oxydation du précipité cuivreux à l'aide d'une solution de ferri cyanure de potassium. On verse donc sur le précipité en suspension dans l'eau un large excès d'une solution alcaline de ferri cyanure de potassium ; la coloration du précipité vire immédiatement au brun, on ajoute alors un peu d'éther et on agite le tout mécaniquement pendant plusieurs heures.

Le diacétylénique se dissout dans l'éther au fur et à mesure de sa formation ; il suffit donc de séparer la couche éthérée, on la sèche sur le chlorure de calcium, on chasse l'éther, puis on distille dans le vide. Le diacétal passe sous 3 mm. à 140-141°.

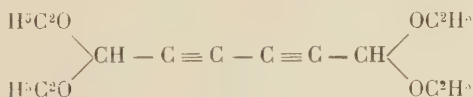
C'est un liquide légèrement coloré, se solidifiant à -8° . Il brûle en déflagrant avec une flamme fuligineuse. Il ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal ; chauffé à l'ébullition avec de l'eau, il dégage l'odeur caractéristique des aldéhydes :

$$n_D^{22} = 1,4638$$

$$d_4^{22} = 0,9730$$

$$R. M. = \text{trouvé : } 71,94 ; \quad \text{calculé : } 69,42$$

La réfraction moléculaire présente une forte exaltation due à la conjugaison des 2 fonctions acétyléniques, mais l'analyse s'accorde avec la formule :



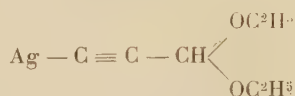
Analyse :

Substance	0 g. 2264
CO ²	0 g. 5426
H ² O	0 g. 1801
C o/o trouvé : 65,38 ;	calculé : 66,14
H o/o trouvé : 8,83 ;	calculé : 8,66

II. — Formation du précipité argentique

Elle s'opère comme suit :

On dissout le nitrate Ag en léger excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la précipitation. On verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans la solution jusqu'à cessation de précipité ; on ajoute alors l'acétal ; il se forme un précipité blanc (gris si l'acétal n'est pas absolument pur) que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant ; il répond à la formule :



comme le montrent des analyses effectuées chez Claisen.

Ce précipité permet de préparer le monoiodure acétylénique et le triiodure correspondant.

a) *Monoiodure*. — Il n'est pas nécessaire de sécher le précipité, on l'essore et on le lave soigneusement pour éliminer toute trace ammoniacale ; puis on le délaye dans l'eau et on verse lentement dans la suspension ainsi obtenue une solution d'iode dans l'iodure de potassium renfermant la quantité théorique d'iode, soit 2 atomes iode pour 1 molécule de précipité :



L'iode se décolore progressivement et après addition de la quantité théorique d'iode, on chauffe quelques instants au bain-marie, puis on épuise le tout à l'éther.

On décolore éventuellement l'extrait éthéré par un lavage avec une solution de sulfite de soude ; on sèche la solution sur du chlorure de calcium et on distille. L'iodure passe à 79-81° sous 3 mm. : sa formule est bien $\text{CI} \equiv \text{C} - \text{CH} (\text{OC}^2\text{H}^5)^2$

$$d_{22} = 1,533$$

$$n_{22} = 1,502$$

$$\text{R. M.} = 48,93 ; \quad \text{Th.} = 48,61.$$

Dosage I.

Substance	0 g. 3066
AgI obtenu	0 g. 282
I o/o trouvé : 49,6 ;	calculé : 50 o/o.

C'est un liquide d'odeur attachante, ne s'altérant que lentement à la lumière; il se solidifie à la température de 7° - 8° .

b) *Triiodure*. — Acroléine triiodé, M. Lespieau ⁽¹⁾ a précisé l'intérêt qui s'attache aux triiodures $CI^2 = CI - R$ au point de vue de la caractérisation des composés acétyléniques vrais. Il était donc indiqué de tenter la préparation du triiodure correspondant à l'acétal propargylique. A cet effet on chauffe au sein de l'eau le dérivé argentique de l'acétal avec de l'iodeure de potassium et de l'iode en excès (théoriquement 4 atomes d'iode pour une molécule de dérivé). On extrait à l'éther, on détruit l'excès d'iode et par évaporation de la solution étherée, se déposent des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ces derniers ne présentent pas la formule attendue $CI^2 = CI - CH(OC^2H^5)^2$, mais bien celle de la triiodo-acroléine $CI^2 = CI - CHO$ qui n'a pas encore été décrite :

Analyse. Dosage I :

Substance	0 g. 3035
AgI	0 g. 492
I o/o trouvé : 87,6 ;	calculé : 87,8.

Ainsi la fixation de l'iode sur la triple liaison a provoqué une désacétalisation, phénomène déjà observé au cours de la fixation du brome sur l'acétal propargylique. Ce triiodure fond à 129° - 130° . Il est très peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant. L'acide acétique et le tétrachlorure

(¹) LESPIEAU. *Bulletin de la Société chimique de France*, 4^e série, 3, 1908, p. 638.

de carbone le dissolvent à chaud et l'abandonnent par refroidissement sous forme de fines aiguilles jaunâtres enchevêtrées.

Mis en contact avec une solution de bisulfite à 28° Baumé la triiodo-acroléine en solution saturée dans l'éther, fournit lentement la combinaison bisulfitique, cristaux blancs prenant naissance à la surface de séparation des deux couches.

III. — *Formation du précipité mercurique.*

Il résulte de l'action d'une solution de chlorure mercurique sur l'acétal propargylique; c'est un précipité blanc et volumineux. Par ébullition en milieu chlorhydrique j'ai tenté l'hydrolyse de ce composé en vue de préparer la cétone correspondante; mais l'opération s'accompagnant d'une désacétalisation partielle, je n'ai obtenu aucun résultat net.

B. — RÉACTIONS AFFECTANT LA FONCTION ACÉTAL

Il convient de mentionner les réactifs de condensation qui agissent sur la fonction acétal de la même manière qu'ils agiraient sur la fonction aldéhyde. Plusieurs de ces réactifs, entre autres l'hydrazine, l'hydroxylamine, ont été essayés au Laboratoire de Claisen; mais leur réaction se complique généralement de la fermeture de la chaîne due à la présence de la triple liaison, c'est ainsi que l'hydrazine fournit avec l'acétal propargylique, le pyrazol ordinaire tandis que l'hydroxylamine provoque la formation d'un isoxazol.

Mes recherches se sont alors orientées vers des réactifs fournissant avec l'acétal des combinaisons simples.

a) *Condensation avec l'uréthane.* — L'emploi de l'uréthane m'a permis d'obtenir aisément un composé très stable, fondant nettement sans décomposition et se conservant sans altération. Pour former ce composé, il suffit de verser l'acétal propargylique dans une solution aqueuse d'uréthane,

acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se forme alors deux couches; mais si l'on agite énergiquement, l'acétal disparaît lentement et donne naissance à un précipité blanc volumineux.

Deux méthodes permettent de le purifier :

1^o Laisser refroidir une solution alcoolique de ce composé saturée à chaud. De nombreuses aiguilles finement enchevêtrées se déposent; on étend d'eau et on essore.

2^o Sublimier le précipité dans le vide. A cet effet, j'ai utilisé l'appareil suivant : un large tube à essais est fermé par un bouchon de liège présentant deux trous; l'un central livre passage à un tube fin terminé par une clochette. L'autre latéral reçoit une rentrée d'air étirée en tube capillaire à son extrémité. La substance à sublimer se place dans une coupelle de verre épousant la forme du fond du tube à essais et présentant des bords rodés sur lesquels vient s'appuyer la clochette. On met en relation le tube central avec une pompe à vide; à l'aide d'un bain d'huile on chauffe la substance. Le sublimat entraîné par le courant d'air dû à la rentrée capillaire est filtré à travers une feuille de papier buvard glissé

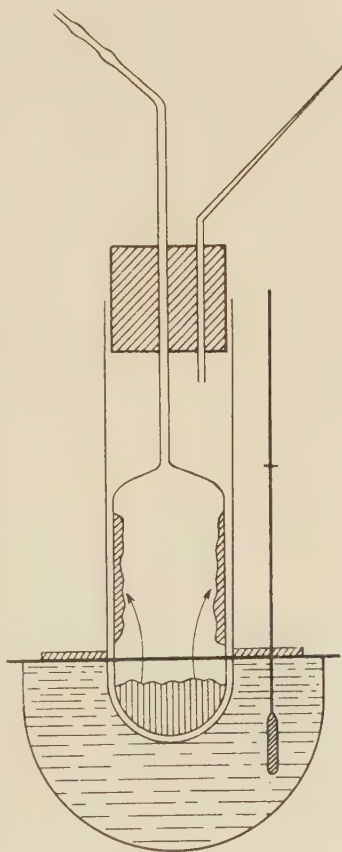
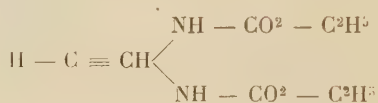


Fig. 1.

entre la coupelle et la clochette : puis il vient se déposer sur les parois de la clochette. Il est protégé du rayonnement calorifique du bain par l'interposition d'une plaque de cuivre surmontée d'une plaquette de liège. A la fin de l'opération on interrompt le vide, on retire la cloche horizontalement et on détache le sublimat. Dans ces conditions, j'ai réalisé sous une pression de 3 mm. la sublimation du composé à une température voisine de 210° . Le sublimat revêt l'aspect de houppes cotonneuses solubles dans le chloroforme et dans la benzine.

Point de fusion 180° — $180^{\circ}5$.

Il répond à la formule



Analyse :

Substance.	0 g. 319
CO ²	0 g. 59
H ² O	0 g. 189
C o/o trouvé : 50,44 ; calculé : 50,46	
H o/o trouvé : 6,57 ; calculé : 6,54	

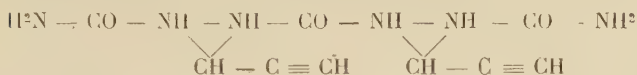
Chauffé avec une solution étendue d'acide chlorhydrique, ce dérivé est hydrolysé ; il distille un liquide d'odeur irritante présentant tous les caractères de l'aldéhyde propargylique.

En solution chloroformique ce composé fixe aisément deux atomes de brome et fournit le dibromure correspondant. Purifié par cristallation dans l'éther ordinaire il se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, se conservant sans altération et fondant au tube capillaire à 170° .

Condensation avec l'urée. — Si l'on met une solution aqueuse d'urée acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique au contact de l'acétal propargylique, une solidification progressive envahit la masse mais le composé com-

plexe ainsi obtenu (polyuréeine) dépend des proportions relatives d'acétal et d'urée mises en œuvre.

C'est ainsi que l'action de 2 molécules d'acétal sur 3 molécules d'urée aboutit à une triuréeine de formule :

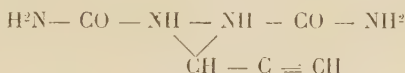


ainsi que le vérifie l'analyse suivante.

Analyse :

Substance.		0 g. 228
CO ²		0 g. 367
H ² O		0 g. 106
C o/o trouvé :	43,8 ;	calculé : 42,9
H o/o trouvé :	5,1 ;	calculé : 4,8

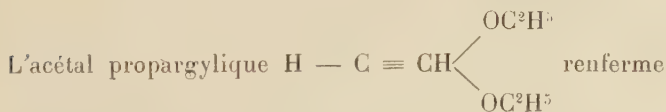
Eu présence d'un large excès d'urée, on peut isoler la diuréeine :



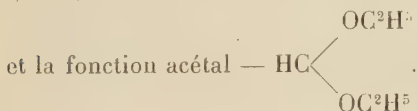
Tous ces composés sont insolubles dans les solvants organiques usuels, ils se décomposent avant fusion en crépitant.

Au contact d'une solution acide diluée, portée à l'ébullition, ils sont dissociés en urée et aldéhyde propargylique.

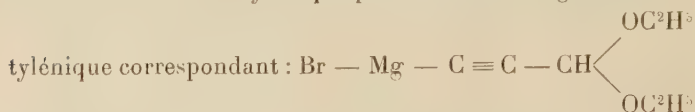
C. — ACTION DES MAGNÉSIENS SUR L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE



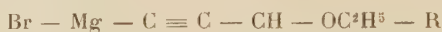
deux éléments susceptibles de réagir sur les dérivés de Grignard, l'H mobile de la fonction acétylénique, $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C}$



Mais l'attaque de ces deux fonctions par le dérivé organo-magnésien mixte $R - Mg - Br$ par exemple, n'est pas simultanée. Le magnésien porte dès la température ordinaire son action sur l'H acétylénique pour former le magnésien acétylénique correspondant :



puis, si la température s'élève, le magnésien en excès peut attaquer la fonction acétal et la transformer en fonction éther-oxyde. On obtient alors le magnésien d'un éther-oxyde :



Ainsi, le jeu des conditions expérimentales permet de préparer deux magnésiens différents, magnésien de l'acétal propargylique et magnésien d'un éther-oxyde du type général $Br - Mg - C \equiv C - CH - OC^2H^5 - R$.

A partir de chacun de ces magnésiens, on peut préparer une série de corps nouveaux que nous préciserons dans la suite.

Etude du Magnésien de l'acétal propargylique.

Formation. — Il résulte de l'action d'une molécule d'acétal sur une molécule de magnésien $C^2H^5 - Mg - Br$ par exemple. Pour éviter l'attaque de la fonction acétal par le magnésien, il convient d'écouler lentement le magnésien dans une solution éthérée de l'acétal : à cet effet, on place le magnésien dans une grande ampoule à brome, préalablement saturée d'azote. Les premières gouttes de magnésien déterminent aussitôt un trouble blanchâtre. Quelques instants après, se manifeste un dégagement gazeux formé de bulles d'éthane qui cesse à la fin de la réaction. Le magnésien ainsi formé se présente sous la forme d'une masse brunâtre,

très visqueuse, peu soluble dans l'éther. Pour obtenir un rendement satisfaisant, il est bon d'observer les précautions suivantes :

1° Opérer en solution très diluée. Ainsi si l'on fait le magnésien de l'acétal en partant de 24 g. de magnésien, on emploiera environ 2 litres d'éther anhydre au total ;

2° Agiter énergiquement et refroidir pendant l'écoulement du magnésien dans la solution éthérée de l'acétal afin de maintenir la température inférieure à 5°.

Réactions du magnésien de l'acétal propargylique.

1° *Destruction par l'eau.* — Elle régénère naturellement l'acétal primitif. A cet effet, on ajoute en refroidissant de l'eau acidulée par HCl. On décante la solution éthérée. On la sèche sur CO^3K^2 et on distille dans le vide. L'acétal bout sous 11-12 mm. à 37°.

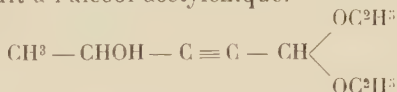
$$d_{22} = 0,894$$

$$n_{22} = 1,414$$

$$\text{R. M.} = 35,78; \quad \text{Th.} = 35,81.$$

2° *Action de l'acétaldéhyde* CH^3CHO .

Elle conduit à l'alcool acétylénique.



Mode opératoire. — On laisse tomber l'acétaldéhyde dans le magnésien de l'acétal propargylique en agitant continuellement. On détruit le magnésien par une solution saturée de NH^4Cl ; on sèche l'extract éthéré sur le carbonate de potasse et l'on distille. On retrouve un peu d'acétal inaltéré, puis on recueille entre 104 et 107 (exactement 106) sous 4 mm. 5 l'alcool attendu.

$$d_{22} = 0,995$$

$$n_{22} = 1,446$$

$$\text{R. M.} = 46,1; \quad \text{Th.} = 46,57.$$

Cryoscopie acétique :

$$P = 4807; \quad p = 0,815; \quad C = 0,39$$

$$M = 169; \quad \text{calculé : } 172.$$

Analyse :

Substance.	0 g. 229 ³
CO ²	0 g. 525
H ² O	0 g. 192 ³
C o/o trouvé : 62,49 ;	calculé : 62,79
H o/o trouvé : 9,31 ;	calculé : 9,3

Essai de désacétalisation.

Expérience qualitative. — L'hydrolyse de cet acétal par les acides étendus est facile à constater. Il suffit de chauffer quelques instants une goutte d'acétal avec un peu d'eau acidulée pour percevoir l'odeur piquante de l'aldéhyde. Le réactif de Schiff se colore immédiatement en pourpre-violet virant progressivement vers le bleu.

J'ai essayé d'isoler l'aldéhyde ainsi formé ; à cet effet, j'ai chauffé l'acétal avec une solution étendue d'acide oxalique. Les deux couches primitives se fondent rapidement en une seule. Il suffit alors de neutraliser avec de la chaux et d'épuiser avec de l'éther. Après distillation de l'éther, on recueille entre 75 et 80° sous un vide de 2 mm. 7 un liquide dont les constantes sont :

$$d = 1,026$$

$$n = 1,471$$

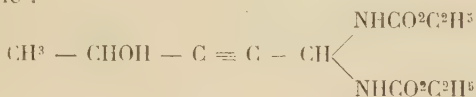
Après quelques heures, il était complètement résinifié ; aussi n'ai-je pu l'analyser, mais il est vraisemblable qu'il renfermait une proportion notable d'aldéhyde $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHO}$.

Si l'on ajoute l'acétal avec une solution d'uréthane légèrement acidulée par HCl, le mélange se prend lentement en masse. On essore les cristaux à la trompe et on les fait cris-

talliser dans l'alcool, par addition d'eau à la solution saturée. Ils sont peu solubles dans la benzine et le toluène à froid, assez solubles à chaud, ce qui fournit un deuxième moyen de purification.

P. F. : 168°-168°5.

Formule :



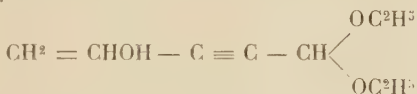
Analyse :

Substance	0 g. 265
CO ²	0 g. 497
H ² O	0 g. 172

C o/o trouvé : 51,13 ; calculé : 51,17

H o/o trouvé : 7,2 ; calculé : 6,97

Action de l'acroléine. — Elle est comparable à celle de l'aldéhyde acétique, elle donne un alcool acétylénique et éthylénique.



Au cours de cette préparation, il convient d'opérer en solution diluée, d'éviter un excès d'acroléine et de refroidir énergiquement au moment où l'on ajoute l'acroléine.

Les constantes du corps ainsi obtenu sont :

$$d_{22} = 0,99$$

$$n_{22} = 1,461$$

$$\text{R. M.} = 51 ; \quad \text{Th.} = 50,722.$$

La légère exaltation constatée est due à la conjugaison des liaisons, acétylénique et éthylénique.

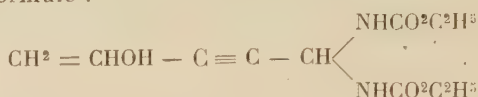
Analyse :

Substance	0 g. 2641
CO ²	0 g. 631
H ² O	0 g. 208

C o/o. trouvé : 65,12 ; calculé : 65,21

H o/o trouvé : 8,74 ; calculé : 8,69.

L'uréthane en solution légèrement acide fournit un précipité de formule :



purifiable par refroidissement d'une solution saturée à chaud dans le toluène, suivi d'un séjour sur l'assiette poreuse.

P. F. : 149,5-150°.

Analyse :

Substance.	o g. 26
CO ²	o g. 502
H ² O.	o g. 153
C o/o trouvé : 52,7 ;	calculé : 53,3
H o/o trouvé : 6,54 ;	calculé : 6,66.

Action de l'iode. — Formation du monoiodure acétylénique déjà préparé à partir du précipité argentique de l'acétal propargylique. J'ai emprunté le mode opératoire préconisé par M. Grignard ⁽¹⁾ on ajoute au magnésien acétylénique refroidi dans l'eau glacée la quantité théorique d'iode dissoute dans le minimum d'éther tout en agitant énergiquement. L'iode se décolore au fur et à mesure de son addition et l'iodure qui prend naissance forme une couche rougeâtre au fond du ballon. L'opération terminée, l'on hydrolyse et l'on acidule par l'acide acétique pour dissoudre le peu de magnésie libre. On décante la solution étherée et on la décolore s'il y a lieu par un lavage avec une solution de sulfite de soude puis on la sèche sur du carbonate de potasse : il suffit alors de chasser l'éther et de distiller le résidu dans le vide pour retrouver l'iodo-acétylénique : $\text{I} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$.

Remarques : 1° Il est facile de passer de ce monoiodure à l'acroléine triiodé. A cet effet on chauffe pendant quelques heures au bain-marie une solution alcoolique de monoiodure

(1) V. GRIGNARD et H. PERRICHON, *Ann. de chimie*, 10^e série, t. V, 1926.

au contact d'une solution alcoolique d'iode. L'évaporation à sec du mélange laisse déposer des cristaux sombres, ceux-ci sont lavés avec une solution diluée de carbonate de soude, et recristallisés dans l'alcool bouillant; ils s'identifient avec l'acroléine triiodé déjà préparé.

²⁰ J'ai essayé plusieurs fois de dédoubler l'acétal par l'action de l'iode sur le magnésien de l'acétal (méthode indiquée par Grignard et Perrichon), afin de retrouver le diacétylénique déjà préparé à l'aide du précipité cuivreux. Je n'ai pas réussi car au cours des essais de distillation du corps doublé, les produits organiques iodés dont il paraît difficile d'éviter la formation se sont décomposés avec violence en résinifiant toute la masse.

Action de l'éther de Kay. — Il permet de retrouver le diacétal acétylénique déjà préparé par M. Moureu ⁽¹⁾.



Mode opératoire. — On introduit l'éther de Kay en large excès dans le magnésien de l'acétal propargylique, on chasse l'éther et on chauffe le résidu au réfrigérant ascendant pendant plusieurs heures à 50°; puis on détruit par l'eau et l'acide acétique. Le diacétal formé se concentre dans l'éther que l'on décante; mais une partie reste dissoute dans la couche aqueuse à la faveur de l'acide acétique — cette dernière couche est donc épuisée à l'éther — cet éther est lavé à l'eau pour enlever la majeure partie de la faible quantité d'acide qu'il a pu entraîner et il est ajouté ensuite à la fraction précédemment décantée. On sèche la solution étherée, on chasse l'éther et on distille dans le vide; sous 4 mm. on recueille la fraction qui passe entre 102 et 105, par refroidissement elle cristallise aux environs de 18°. On purifie les

(¹) MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 107.

cristaux ainsi formés par des cristallisations successives. Le diacétal liquide résultant de la fusion de ces cristaux présente les constantes suivantes :

$$\begin{aligned}d_{22} &= 0,9526 \\n_{30} &= 1,431 \\R. M. &= 62,62; \quad Th. = 62,18.\end{aligned}$$

Cet éther de Kay fournit avec l'uréthane un produit de condensation blanc ; P. F. = 300° (bloc Maquenne) soluble dans le benzène et le toluène.

Action du sulfate diéthylique. — J'ai essayé de faire réagir ce sulfate sur l'acétal pour préparer un homologue supérieur (composé acétylénique bisubstitué) de cet acétal. Malgré plusieurs expériences, je n'ai pu observer la formation de ce composé. L'échec de cette tentative confirme une fois de plus ce fait déjà mis en évidence par M. Lespieau, que l'aptitude réactionnelle des magnésiens acétyléniques est inférieure à celle des magnésiens saturés.

Etude du magnésien de l'éther-oxyde :



Formation. — Il résulte de l'action d'un excès de magnésien $\text{R} - \text{Mg} - \text{Br}$ sur l'acétal (2 molécules de magnésien sur 1 molécule d'acétal). On verse cette fois la solution étherée de l'acétal dans le magnésien : il suffit alors de chauffer quelques heures pour obtenir le magnésien cherché. Ce dernier se présente sous la forme d'un liquide foncé, mobile, décantant au sein de l'éther où il a pris naissance.

Remarque. — Il est possible de préparer le magnésien de l'éther-oxyde à partir du magnésien de l'acétal. Nous avons dit que si on laisse tomber une molécule de dérivé magnésien mixte dans une solution étherée d'acétal propargylique, on produit le magnésien de l'acétal. A partir de ce moment, continuons à faire réagir une molécule de ce magnésien

puis chauffons à l'ébullition pendant plusieurs heures. La fonction acétal est attaquée à son tour, et le magnésien de l'acétal, masse visqueuse, se transforme dans le magnésien de l'éther-oxyde, liquide mobile d'aspect totalement différent. Mais, pour obtenir de bons rendements, il est préférable de faire tomber la solution étherée d'acétal (1 mol.) dans le magnésien (2 mol.), le mode opératoire évite l'évolution de réactions secondaires complexes, provenant de l'attaque de la fonction acétal de l'acétal propargylique par le magnésien de cet acétal en voie de formation.

Remarque. — L'action des magnésiens sur la fonction acétal est en général pénible, si l'acétal en question provient d'aldéhydes se classant parmi les premiers termes de la série correspondante (Voir Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, p. 119) : dans le cas présent, l'explication de la facilité de réaction de la fonction acétal ne peut se trouver que dans le voisinage immédiat de la triple liaison.

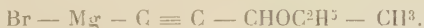
Destruction par l'eau. — Elle fournit l'éther-oxyde correspondant :



Hydratation par les sels mercuriques. — Elle s'effectue aisément et conduit à une acétone méthylée, du type général :



Résultats. — a) Point de départ : magnésien du bromure de méthyle. L'attaque de l'acétal par ce magnésien dans les conditions précisées plus haut produit le magnésien acétylénique :



b) Décomposé par l'eau, il donne l'éther-oxyde de formule :



Mode opératoire. — On ajoute de l'eau chlorhydrique, puis on décante la solution étherée ; on la sèche sur du car-

bonate de potassium, on chasse ensuite l'éther et on distille le résidu sous pression réduite (25 cm.). Pour enlever toute trace d'alcool, le distillat est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et rectifié sous la pression ordinaire, l'éther-oxyde bout à la température 87°-88°, liquide d'odeur pénétrante, légèrement soluble dans l'eau :

$$d_{22} = 0,8075$$

$$n_{22} = 1,402$$

$$\text{R. M.} = 29,55 ; \quad \text{Th.} = 29,55.$$

Il précipite le réactif cuivreux en jaune et le chlorure mercurique en blanc.

Précipité argentique. — Pour le former on emploie un léger excès d'azotate d'argent (10 o/o) auquel on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à cessation de précipité. On met en contact le réactif avec l'éther-oxyde, le précipité est essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool; il répond à la formule :



Analyse. Dosage volumétrique argent :

Substance 0 g. 316

Ag 0 g. 166

Ag o/o trouvé : 52,6 ; calculé : 52,6.

Le précipité argentique est soluble dans un excès de nitrate d'argent concentré.

Caractérisation par le triiodure. — On forme le précipité argentique comme il est dit plus haut; on le lave soigneusement pour éliminer toute trace ammoniacale; on le met en suspension dans l'eau, et l'on ajoute un excès d'iode dissous dans l'iodure de potassium. La fixation de l'iode est activée par l'exposition au vif du soleil; on chauffe encore au bain-marie pour achever la réaction; enfin, on épuise le tout à l'éther. L'extrait éthéré est décoloré à l'aide d'une solution de sulfite, puis séché sur le chlorure de calcium. L'évaporation de l'éther fournit des cristaux colorés que l'on

presse sur l'assiette poreuse; on achève de les purifier par cristallisation dans l'alcool; P. F. = 47° - 48° .

Très solubles dans CHCl_3 , ces cristaux s'altèrent lentement à la lumière en prenant une teinte rosée.

Analyse. Dosage iode :

Substance.	0 g. 292
AgI.	0 g. 4293
I o/o trouvé : 79,3;	calculé : 79,7.

Dibromure. — L'éther-oxyde fixe énergiquement 2 atomes de brome pour fournir du dibromure correspondant.

Mode opératoire. — On écoule lentement la quantité théorique de brome par le moyen d'une ampoule à robinet dans l'éther-oxyde refroidi à 0° , on décolore éventuellement le léger excès de brome par l'addition d'une petite quantité de bisulfite, l'on décante et l'on sèche sur CO_3K^2 , puis l'on distille. Le dibromure passe à 85° - 87° sous 15 mm. Liquide d'odeur agréable.

$$n_{22} = 1,507$$

$$d_{22} = 1,654$$

$$\text{R. M.} = 46,42; \quad \text{Th.} = 46,61.$$

Action du gaz carbonique. — Il se fixe et fournit l'acide acétylénique correspondant :



Mode opératoire. — Le magnésien de l'éther-oxyde est préparé dans un flacon pourvu d'une tubulure latérale que l'on assujettit sur une machine à secouer. Ce flacon est relié à un gazomètre renfermant du gaz carbonique pur. Entre le gazomètre et le flacon, on interpose un tube à anhydride phosphorique destiné à sécher le gaz carbonique. La machine à secouer est mise en activité et la graduation du gazomètre permet de suivre les progrès de l'absorption du gaz carbonique par le magnésien. La fin de la réaction est décelée par la stabilisation du niveau dans le gazomètre. Le magnésien

refroidi énergiquement est détruit par l'eau acidulée (HCl). L'extrait éthéré est agité avec une solution de carbonate de soude qui transforme l'acide dans son sel sodé; la solution sodique est réacidifiée à nouveau puis épuisée à l'éther; le nouvel extrait éthéré, après éloignement de l'éther est rectifié dans le vide. Sous 4 mm. l'acide bout sans décomposition à 107° - 108° .

$$d_4^{20} = 1,0514$$

$$n_D^{20} = 1,458$$

$$R. M. = 36,85; \quad Th. = 35,703.$$

La réfraction moléculaire présente une forte exaltation caractéristique de tous les acides acétyléniques.

Chauffé au-dessus de 200° , l'acide se décompose en dégageant du gaz carbonique.

Analyse :

Substance. 0 g. 2725

CO². 0 g. 587

H²O. 0 g. 181

C o/o trouvé : 58,76; calculé : 59,15;

H o/o trouvé : 7,33; calculé : 7,04.

Titrage alcalimétrique. — Il s'opère aisément en mettant l'acide en solution hydro-alcoolique et titrant avec KOH normale en présence de phtaléine. La neutralisation dégage de la chaleur.

Substance: 1 g. 444

Potasse normale 10 cm³ 2

P. M. trouvé : 141,4; Th. = 142

La solution obtenue ainsi évaporée dans le vide sulfurique laisse déposer des cristaux; ceux-ci sont purifiés par cristallisations dans l'alcool et soumis à l'analyse après complète dessiccation.

Dosage de potassium :

Substance. 0 g. 2708

SO⁴K² 0 g. 1308

K o/o trouvé : 21,68; calculé : 21,66.

Ce sel est légèrement hygroscopique.

Formation du sel d'argent. — La solution du sel de potassium précipite le nitrate d'argent. Mais le précipité qui prend naissance perd spontanément du gaz carbonique et se transforme dans le précipité argentique de l'acétylénique ainsi qu'en atteste l'analyse suivante :

Dosage argent. Analyse volumétrique :

Substance.	0 g. 221
Ag	0 g. 11448
Ag o/o trouvé : 52,3 ;	calculé : 52,6.

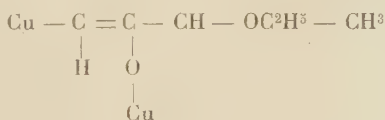
Remarques. — I. — Le précipité argentique est soluble dans un excès de solution concentrée de nitrate d'argent ; aussi ne se forme-t-il pas par addition à la solution du sel de potassium d'une quantité exagérée de nitrate d'argent ; on constate cependant le dégagement de gaz carbonique, mais pour faire apparaître le précipité, il convient de diluer avec de l'eau et d'ajouter de l'ammoniaque :

II. — Considérons la réaction :



M désignant un métal. Les expériences précédentes montrent que selon la nature du métal la réaction est susceptible de s'effectuer soit dans un sens, soit dans l'autre.

Formation du sel de cuivre. — Si l'on traite une solution du sel de potassium par un-excès d'une solution de sulfate de cuivre on constate en portant le mélange à l'ébullition un départ de gaz carbonique accompagné de la formation d'un précipité bleu. L'analyse de la teneur en cuivre de ce précipité conduit à adopter pour sa constitution la formule :



Substance	0 g. 149
CuO	0 g. 0986
Cu o/o trouvé : 52,75 ;	calculé : 52,7.

Formation d'éthers-sels acétyléniques. — Si l'on chauffe une solution alcoolique du sel de sodium de l'acide, préparé comme le sel de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle, il se forme par double décomposition de l'iodure de sodium et l'éther-sel éthylique de l'acide. Après concentration et filtration de la liqueur, on distille, l'éther passe entre 68° - 70° sous 3 mm. C'est un liquide d'odeur agréable ;

$$\begin{aligned} n &= 1,444 \\ d &= 0,9842 \\ \text{R. M.} &= 45,88; \quad \text{Th.} = 45,05. \end{aligned}$$

La réfraction moléculaire présente l'exaltation moléculaire caractéristique des éthers-sels acétyléniques.

Ce même éther-sel peut être préparé directement par l'action du carbonate d'éthyle sur le magnésien de l'éther-oxyde. A cet effet, il suffit de verser le magnésien dans un large excès de carbonate d'éthyle. Une réaction se déclare spontanément provoquant l'ébullition de l'éther.

Le résultat, traité suivant la technique de Grignard, fournit un extrait éthéré qui, soumis à la distillation dans le vide, fournit l'éther-sel mentionné plus haut.

b) *Point de départ. Magnésien du bromure d'éthyle.* — Les opérations identiques à celles détaillées plus haut conduisent à l'éther-oxyde $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHOC}^2\text{H}^5 - \text{C}^2\text{H}^5$ Eb. 108° .

$$\begin{aligned} D_{22} &= 0,8092 \\ n_{22} &= 1,4070 \\ \text{R. M.} &= 34,07; \quad \text{Th.} = 34,16. \end{aligned}$$

Action des sels mercuriques. Hydratation de la molécule. — Une solution saturée de bichlorure de mercure mis au contact de l'éther-oxyde fournit immédiatement à froid un abondant précipité blanc complexe. L'intérêt de ce dernier réside dans sa possibilité d'hydrolyse conduisant à la production d'une cétone. A cet effet, le précipité est délayé au sein de l'eau chlorhydrique et la solution est chauffée à

l'ébullition. Le précipité disparaît progressivement. A la fin de l'opération on distille la solution; la fraction de tête laisse décanter la cétone; on poursuit la distillation jusqu'à ce que le jus aqueux ne révèle plus l'odeur camphrée caractéristique de la cétone; on épuise alors le distillat à l'éther et on le sèche sur le sulfate de soude; puis on le rectifie. La cétone bout à 76° sous 67 mm. sa formule est $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHOC}^2\text{H}^5 - \text{C}^2\text{H}^5$.

$$d_{17} = 0,8849$$

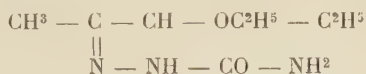
$$n_{14} = 1,4075$$

$$\text{R. M.} = 36,19; \quad \text{Th.} = 36,18.$$

Analyse :

Substance	0 g. 32
CO^2	0 g. 749
H^2O	0 g. 312
C o/o trouvé : 63,8; calculé : 64,6	
H o/o trouvé : 10,8; calculé : 10,7	

Semi-carbazone. — Elle s'opère par l'action sur l'acétone, d'un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de potassium. Il se produit un dégagement de chaleur, suivi d'une prise en masse du milieu. La substance est essorée puis recristallisée par refroidissement d'une solution alcoolique saturée; elle affecte alors la forme de cristaux incolores, grenus et nacrés, peu solubles dans l'eau, fondant à $93-95^{\circ}$ au bloc Maquenne. Sa formule est bien :



ainsi que l'atteste l'analyse suivante :

Analyse :

Substance	0 g. 25
CO^2	0 g. 472
H^2O	0 g. 222
C o/o trouvé : 51,4; calculé : 51,3	
H o/o trouvé : 9,8; calculé : 9,9	

Pour régénérer l'acétone, il suffit de chauffer le composé en présence d'une solution diluée d'acide sulfurique, et de distiller la fraction de tête; la cétone décante spontanément. Cette dernière expérience justifie encore la structure de semi-carbazone attribuée au composé obtenu.

Action de l'acétaldéhyde. — Elle fournit l'alcool acétylénique.



Eb. 110° sous 12 mm.

L'attaque très vive doit être modérée par un refroidissement énergique.

$$d = 0,93$$

$$n = 1,449$$

$$\text{R. M.} = 44,90; \quad \text{Th.} = 44,92.$$

Cryoscopie acétique :

$$P = 40 \text{ g. } 84; \quad p = 0,24; \quad C = 0,15;$$

$$M = 153; \quad \text{calculé : } 156.$$

Analyse :

Substance	0 g. 308
CO ²	0 g. 777
H ² O	0 g. 2849
C o/o trouvé : 68,7 ;	calculé : 69,2
H o/o trouvé : 10,26 ;	calculé : 10,25

c) Point de départ. Magnésien du bromure de phényle.

— Si l'on écoule une solution éthérée d'acétal propargylique dans le magnésien anomatique, il se manifeste aussitôt un dégagement de chaleur; l'arrachement d'une fonction éthoxy a lieu dès la température ordinaire. Il importe même de ne pas chauffer sous peine de compromettre le rendement par accroissement de la fraction de queue. Du reste le rendement de l'opération est très inférieur à celui obtenu au cours des opérations analogues effectuées avec des magnésiens gras. Il ne dépasse guère 15 o/o.

Le produit ainsi préparé : $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{OC}^2\text{H}^5$
 — C^6H^5 bout sous 15 mm. entre 100^0 et 105^0 .

$$d_{17} = 1,023$$

$$n_{15} = 1,5365$$

$$\text{R. M.} = 48,8; \quad \text{Th.} = 49,03.$$

Analyse :

Substance	0 g. 293
CO^2	0 g. 854
H^2O	0 g. 199
C o/o trouvé : 82,6; calculé : 82,5	
H o/o trouvé : 7,54; calculé : 7,5	

Son odeur évoque simultanément celle des acétyléniques et du noyau benzénique.

Il fournit avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune qui se présente après lavage sous la forme d'une poudre cristalline, répondant à la formule :



Substance	0,24
CuO	0,085
Cu o/o trouvé : 28,3; calculé : 28,4.	

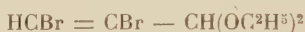
Le chlorure mercurique en solution hydro-alcoolique détermine un abondant précipité blanc. Par ébullition au sein d'une solution chlorhydrique diluée, ce précipité disparaît. L'épuisement à l'éther du milieu permet d'extraire une cétone caractérisable par sa semi-carbazone. P. F. = 300^0 avec décomposition.

FIXATION DE BROME SUR L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE

Sommairement indiquée par un élève de Claisen dans une thèse non publiée, elle donne lieu à une suite curieuse de réactions dont le terme final est la dialdéhyde malonique bromée.

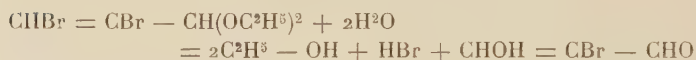
Après différents essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

1 molécule d'acétal dissoute dans cinq fois son volume de chloroforme (exempt d'alcool et d'eau) est placée dans un ballon légèrement refroidi, on écoule lentement dans cette solution au moyen d'une ampoule à robinet, 2 atomes de brome récemment distillé en solution chloroformique. La réaction facilitée par la lumière (naturelle ou artificielle) exige souvent plusieurs heures. On obtient ainsi l'acétal :



On chasse aussitôt le chloroforme dans le vide de la trompe, et l'on verse sur une large soucoupe le dibromure résiduel ; des vapeurs abondantes d'HBr ne tardent pas à s'élever du liquide tandis qu'une cristallisation de dialdéhyde apparaît sur les bords et envahit progressivement toute la masse.

La réaction peut s'interpréter par la formule :



L'on obtient ainsi un solide plus ou moins coloré que l'on sèche soigneusement dans le vide potassique.

Pour le purifier, j'ai adopté différentes méthodes.

1^o Dissolution à chaud dans un solvant organique (toluène, tétrachlorure de carbone et surtout chloro ou bromo-benzène) filtration de la solution suivie d'un refroidissement qui provoque la naissance de longues aiguilles soyeuses. Celles-ci sont essorées, lavées à l'éther de pétrole et séchées dans le vide sulfurique.

2^o Dissolution de la dialdéhyde dans l'eau bouillante, filtration pour éliminer les impuretés organiques. La solution ainsi obtenue évaporée dans le vide sulfurique laisse déposer des cristaux que l'on presse encore humides sur l'assiette poreuse.

3^o Dissolution dans la potasse, lavage à l'éther, réacidifi-

cation suivie d'un épuisement systématique à l'éther. Par évaporation de l'éther dans le vide apparaissent des gros cristaux enchevêtrés.

4° Sublimation de la dialdéhyde dans le vide à l'aide du dispositif ci-dessus énuméré. Dans cette opération il faut veiller à ne pas dépasser la température de 110° pour éviter un début de carbonisation de la substance. Cette dernière méthode est la plus recommandable, elle fournit immédiatement une poussière cristalline parfaitement blanche.

Propriétés physiques. — La dialdéhyde malonique bromée cristallise dans le système orthorhombique, cristaux très biréfringents se sublimant avant fusion et présentant un allongement positif. Point de fusion instantané au bloc Maquenne 148° . Très soluble dans l'acétone et l'alcool, soluble dans l'acétate d'éthyle, l'éther et l'eau, insoluble dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole; soluble à chaud dans benzine, toluène, xylène, chloro et bromo-benzène; il donne avec FeCl_3 une coloration violette intense disparaissant par addition d'acide.

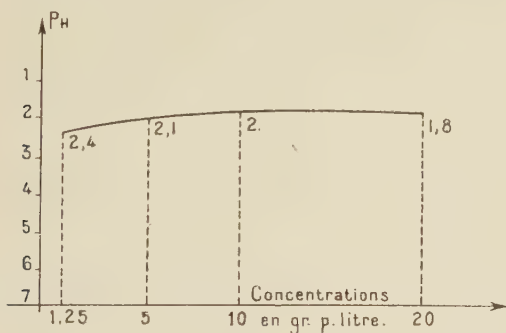


Fig. 2.

Mesure du pH. — La solution aqueuse de ce corps présente une réaction remarquablement acide due à la forme énolique; elle rougit l'hélianthine et décompose les carbonates alcalins. La mesure du pH d'une solution de concentration

connue peut s'effectuer par la méthode calorimétrique (indicateur tropéoline) ou par la méthode potentiométrique : en ce cas, il convient d'utiliser l'électrode à la quinhydrome : car le corps étant susceptible de réduction ne se prête pas à l'emploi de l'électrode à hydrogène. Les résultats s'illustrent par la courbe figurée.

Acidimétrie de la dialdéhyde.

On peut exploiter le caractère acide de la solution aqueuse de dialdéhyde pour établir une méthode de dosage de cette aldéhyde. A cet effet, on dissout un poids connu de celle-ci [purifiée par sublimation] dans l'eau, puis à l'aide de soude N/5, on opère la neutralisation de la solution en présence de différents indicateurs et on détermine quels sont les indicateurs vis-à-vis desquels la dialdéhyde en solution se comporte comme un mono-acide, on trouve ainsi que les indicateurs pouvant servir au titrage, offrent des zones de virage situées entre celles de la phtaléine et de l'héliantine. Avec la phtaléine, on doit verser un excès de soude pour obtenir la neutralisation, avec l'héliantine, au contraire, on verse un défaut de soude. Les deux indicateurs particulièrement recommandables sont le rouge de méthyle et le pourpre de bromo-crésol, comme l'attestent les dosages suivants :

Pris 0 g. 302 dialdéhyde soit 2/1000^e molécule.

Employé solution soude N/5.

Indicateur	Pourpre	Rouge méthyle
Versé.	10,2	9,9
Théorie	10	10

Remarque. — Lorsqu'on effectue pareils titrages, le virage, en présence de l'indicateur choisi est toujours progressif. En effet, la solution renferme un équilibre entre les deux formes tautomériques de sorte que le virage initial marquant la satu-

ration de la forme énolique ne persiste pas, il ne devient définitif qu'après la transformation complète de la forme cétonique subsistant dans la forme énolique correspondante.

Pour simplifier le dosage, on pourrait être tenté d'ajouter d'abord un excès de soude et de titrer en retour après quelques instants de repos, mais cette méthode conduirait à des erreurs, en raison de l'action de la soude mise en excès sur le sel de la dialdéhyde formée (voir plus loin).

Etude de l'équilibre céto-énolique en solution alcoolique.

— Ce corps peut exister sous les formes tautomériques de la dialdéhyde malonique bromée $\text{CHO} - \text{CHBr} - \text{CHO}$ et de l'énol $\text{CHOH} = \text{CBr} - \text{CHO}$. En solution s'établit un équilibre entre les deux formes.



Cet équilibre s'étudie par titrage au brome (méthode indiquée par Kurt Meyer ⁽¹⁾ à propos d'autres exemples.

Les conditions de possibilité de titrage sont les suivantes :

1° La forme énolique doit absorber le Br instantanément ;
 2° L'évolution de la forme cétonique en forme énolique (vitesse d'énolisation) doit être suffisamment lente. Ces deux conditions sont précisément satisfaites dans le cas présent. Le dosage de la forme énolique s'effectue comme suit :

1° On prépare une solution de Br dans CCl_4 rigoureusement pur ⁽²⁾ au titre approximatif N/10 ; on détermine avec précision le titre de cette solution à l'aide de KI et d'hyposulfite N/10 ; on laisse tomber rapidement cette solution dans la solution alcoolique de l'aldéhyde à température connue, jusqu'à persistance pendant quelques secondes de la coloration jaune ; à ce moment ne subsiste plus que la forme cétonique ; d'ailleurs cette dernière évolue lentement et partielle-

(¹) KURT MEYER, *Annalen*, 380, p. 212, 1911.

(²) Le tétrachlorure de carbone, utilisé avait été soumis à une ébullition prolongée en présence de brome puis décoloré avec une solution de bisulfite, lavé à l'eau carbonatée et séché sur le chlorure de calcium.

ment vers la forme énolique pour rétablir l'équilibre compromis. La vitesse d'énolisation se mesure par le temps nécessaire à la décoloration d'une quantité connue de Br, ajoutée immédiatement après la première décoloration du titrage. Sa connaissance permet d'apporter une correction à ce titrage.

Remarque. — Kurt Meyer a apporté ⁽¹⁾ une amélioration à la précision de cette première méthode : elle consiste à ajouter d'un seul coup, un excès de Br que l'on détruit immédiatement par 2 cm³ d'une solution de β -naphtol, puis on verse un excès d'une solution d'iodure de potassium qui agit sur le composé dibromé avec mise en liberté de deux atomes iode pour une molécule du composé. Le dosage de l'iode ainsi produit renseigne sur le pourcentage de forme énolique existant à l'équilibre dans la solution. Malheureusement cette méthode ne peut trouver dans le cas présent son application, car, comme il sera signalé ultérieurement, la dialdéhyde agit elle-même sur le KI avec mise en liberté d'iode, ce qui perturberait le dosage.

Résultats. — 1^o La forme solide est la forme énolique. En effet, si après avoir fait une solution de l'aldéhyde dans l'alcool à — 10^o, on procède immédiatement au titrage, on trouve un pourcentage d'énol voisin de 100 0/0, or, il est clair que dans ces conditions, la basse température a figé en quelque sorte la forme tautomérique solide aussitôt après sa dissolution. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le fait que l'action de FeCl³ sur le corps est encore immédiate à — 33^o (NH³ liquide) et à — 78^o (acétone + neige carbonique). Il suffit de verser une solution éthérée de FeCl³ dans solution alcoolique du corps faite à la même température pour voir se développer instantanément la coloration caractéristique de la forme énolique. Or, dans ces conditions les formes cétoniques exigent souvent plusieurs minutes pour provoquer cette même coloration.

(1) KURT MEYER U. KAPPELMEIER, *Berichte*, t. XLIV (2), 1191, p. 2718.

2° L'équilibre céto-énolique ne se réalise au sein de l'alcool à la concentration que j'ai étudiée (la concentration ne m'a pas paru avoir une influence sensible) qu'après un repos de 48 heures il évolue suivant la courbe tracée et correspond finalement à 24 o/o de forme énolique pour la température ordinaire. A noter que l'élévation de température accélère l'évolution vers l'équilibre.

3° L'équilibre dépend de la température. Si, après avoir maintenu pendant quelque temps à l'ébullition une solution

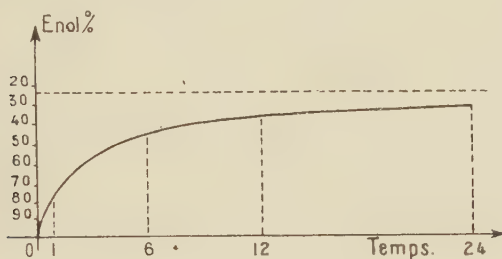


Fig. 3.

alcoolique de l'aldéhyde parvenue à l'état d'équilibre précédent (24 o/o énol) on la jette dans l'alcool refroidi à -10° et qu'on procède de nouveau au titrage, on trouve un pourcentage d'énol voisin de 45 o/o. L'élévation de température accroît donc la proportion d'énol.

Sels métalliques de la dialdéhyde.

1° *Sel de sodium* $\text{CHONa} = \text{CBr} - \text{CHO}$.

Formation du sel de sodium $\text{CHONa} = \text{CBr} - \text{CHO}$.

Il résulte de la neutralisation d'une solution alcoolique de la dialdéhyde par une solution normale de soude en présence de rouge de méthyle, on constate un dégagement de chaleur. Après lavage à l'éther et décantation la liqueur est évaporée

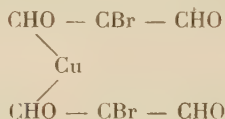
dans le vide sulfurique ; elle laisse déposer des cristaux d'aspect nacré, solubles dans l'alcool éthylique, méthylique et dans l'acide acétique, insolubles dans l'éther et l'acétone.

J'ai tenté l'action du sulfate diméthylque, sur une solution alcoolique de ce sel de sodium pour observer l'effet de la fixation d'un groupe alcoyl sur la structure de la dialdéhyde. Malheureusement le sulfate diméthylque ne semble pas réagir.

2^o *Sel de cuivre*. — On traite une solution saturée d'acétate de cuivre par une solution bouillante saturée d'aldéhyde, il se forme immédiatement un précipité vert, on filtre et on sèche dans le vide sulfurique, on obtient ainsi de fines aiguilles vertes.

Le même précipité peut s'obtenir également à partir du chlorure cuivrique on observe alors une cristallisation lente d'aiguilles enchevêtrées.

L'analyse assigne à ce précipité la formule attendue :



Analyse. Dosage cuivre :

0 g. 271 matière ont donné 0 g. 059 CuO, soit 0 g. 047 Cu.

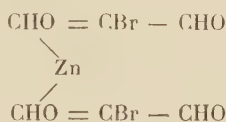
Trouvé o/o : Cu = 17,3

Calculé o/o : Cu = 17,3

Ce sel de Cu est légèrement soluble dans l'eau (la solution aqueuse précipité par la potasse), dans le chloroforme, insoluble à froid dans les alcools, légèrement soluble à chaud. Il se dissout instantanément dans l'ammoniaque avec couleur bleue et dans les acides en régénérant la dialdéhyde primitive. Comme tous les sels métalliques halogénés, il est impossible de le caractériser par son point de fusion, il se décompose avant fusion, avec production de bromure métallique et dépôt de charbon.

3° *Sel de zinc.* — Quand on projette du CO_3Zn dans une solution chaude de dialdéhyde, une vive effervescence se manifeste due au départ du gaz carbonique. Il suffit alors de filtrer pour éliminer le carbonate en excès et d'abandonner la liqueur à l'évaporation pour voir se former de magnifiques cristaux blancs.

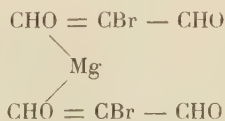
On les essore et on les sèche soigneusement dans le vide sulfurique puis on les soumet à l'analyse, ils répondent à la formule :



Analyse. Dosage du zinc :

Substance	o g. 3
ZnO.	o g. 0445
Zn o/o : trouvé : 17,9; calculé : 17,8.	

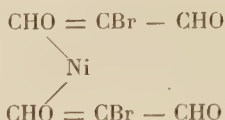
Sel de magnésium. — Il se prépare également par l'action du carbonate de magnésium sur une solution aqueuse de dialdéhyde. Après filtration la solution évaporée laisse déposer des cristaux blancs d'un sel auquel l'analyse attribue la formule attendue :



Les bases précipitent la magnésie des solutions du sel les acides régénèrent la dialdéhyde.

Sel de nickel. — Il résulte de l'action d'une solution de dialdéhyde sur l'hydrate de nickel fraîchement précipité et soigneusement lavé. On filtre l'excès d'hydrate de nickel et on soumet la liqueur à l'évaporation ; il se forme des cristaux

verts qui, après dessiccation dans le vide sulfurique, répondent à la formule :

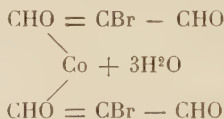


Dosage de nickel.

Substance	0 g. 2
NiO	0 g. 04
Ni o/o trouvé : 15,73 ;	calculé : 16,43.

Le sel est soluble dans l'eau et l'alcool méthylique peu soluble dans les solvants organiques. Soluble dans l'acide acétique.

Sel de cobalt. — Il se prépare comme le sel de nickel et cristallise avec de l'eau selon la formule :



ainsi que l'atteste l'analyse suivante.

Dosage de cobalt.

Substance	0 g. 2
CoO.	0 g. 036
Co o/o trouvé : 14,1 ;	calculé : 14,2,

Sel rose, soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool méthylique, peu soluble dans les solvants organiques ; chauffé aux environs de 140° il perd sa couleur rose et vire au vert.

Sel d'argent. — Si l'on verse une solution AzO^3Ag dans une solution aqueuse de dialdéhyde, il apparaît un précipité blanc, du sel d'argent insoluble bientôt suivi d'un dépôt gris-noir d'argent réduit.

Sel de fer. — L'addition d'un sel ferrique à une solution

de dialdéhyde provoque une coloration violette intense due à la formation d'un sel de fer de la dialdéhyde. Suivant une réaction d'équilibre

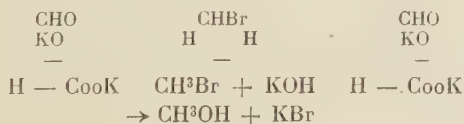


si l'on ajoute un acide, la réaction évolue de droite à gauche et la coloration rouge disparaît.

Action de la chaleur. — Si l'on chauffe une solution aqueuse de dialdéhyde en tube scellé pendant 48 heures à 100°, aucune pression ne se manifeste à l'intérieur, donc aucun dégagement de CO_2 n'a lieu; une partie de la substance se résinifie; la totalité du brome se trouve libéré.

D'autre part, le réactif de Schiff ne décèle aucune trace d'aldéhyde, et une solution de FeCl_3 ne met en évidence aucune forme énolique. La molécule a été complètement détruite.

Pour étudier les produits de destruction résultant de cette saponification par l'eau, il convient d'éviter la résinification due à l'attaque de la molécule par l'acide bromhydrique libéré. Aussi est-on conduit à opérer en présence d'un alcali. Si l'on chauffe pendant 48 heures alors la dialdéhyde avec une solution de potasse on constate après neutralisation et acidification par l'acide sulfurique qu'il ne subsiste plus de dialdéhyde (l'épuisement à l'éther n'en extrait aucune trace). On distille alors la majeure partie de la liqueur; dans le distillat acide, il est aisé de mettre en évidence l'acide formique (réaction de l'acétate formique, réduction de NO_3Ag). Le liquide resté dans le ballon est additionné d'azotate de baryum pour éliminer les ions SO_4^{4-} , après filtration, on ajoute NO_3H et NO_3Ag il se forme un précipité abondant de AgBr . La molécule a donc subi une dissociation selon le schéma ci-dessous :



Le même essai répété avec de l'hydrate de plomb fraîchement précipité conduit à des observations analogues

La liqueur filtrée après une ébullition de 48 heures au contact d'hydrate de plomb est additionnée d'acide sulfurique pour éliminer tout le plomb, jusqu'à réaction acide puis elle est distillée; la tête de distillation contient de l'acide formique. Le brome se trouve dans le précipité initial à l'état de bromure de plomb.

Action des oxydants.

En raison de sa fonction aldéhyde, ce composé manifeste des propriétés réductrices. Il précipite instantanément à froid l'azotate argent ammoniacal et lentement l'azotate argent aqueux; il décolore le permanganate et réduit les solutions sulfuriques des bichromates; il agit sur la liqueur de Fehling. Si, dans une solution bouillante de dialdéhyde on verse de la liqueur de Fehling, il apparaît lentement un précipité rouge d'oxyde cuivreux.

L'oxydation brutale aboutit toujours à une destruction totale de la molécule.

C'est ainsi que si l'on fait bouillir une solution de la dialdéhyde avec NO^3H concentré, il se manifeste aussitôt un dégagement tumultueux de gaz carbonique. Des vapeurs nitreuses mêlées de vapeurs de brome apparaissent. Les produits d'oxydation sont donc CO^2 et H^2O . Si l'on opère en présence NO^3Ag tout le brome est retenu à l'état de bromure d'argent ainsi que l'atteste l'analyse suivante :

0 g. 3 dialdéhyde ont donné 0 g. 1563 Br
Brome o/o trouvé : 52,1 ; calculé : 52,9.

La même réaction s'observe avec le permanganate en solution sulfurique et le bioxyde de plomb en milieu chlorhydrique à froid, ainsi qu'avec l'eau oxygénée et le mélange sulfochromique à chaud.

On pouvait alors espérer que l'action d'un oxydant très doux transformerait les fonctions aldéhydes en fonctions acides et permettrait ainsi d'aboutir à l'acide bromo-malonique. Malheureusement la molécule résiste mal à l'action des oxydants elle se dissocie et fournit seulement les produits d'oxydation de ses fractions de décomposition ; c'est ainsi que la méthode d'oxydation à l'azotate d'argent ammoniacal de Delépine et Bonnet m'a conduit, en dépit de toutes les précautions observées exclusivement aux produits d'oxydations, acide oxalique, acide formique.

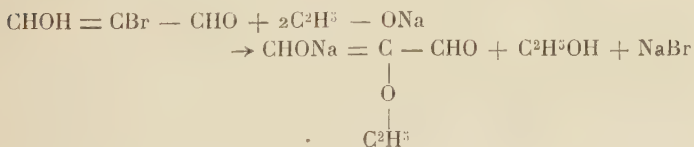
Réactions portant sur le brome de la molécule.

Le brome paraît assez solidement lié à la molécule. Néanmoins, certains réactifs parviennent à l'arracher.

I. — ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM.

DIALDÉHYDE MALONIQUE OXÉTHYLÉE

L'éthylate manifeste une action double : il transforme d'une part la forme énolique en son sel sodé, d'autre part il attaque le Br du carbone central pour donner naissance à une fonction éther-oxyde avec élimination de NaBr.

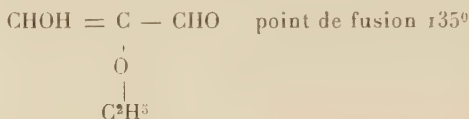


La réaction s'effectue en milieu alcoolique : on détruit l'éthylate de sodium en excès par l'addition de sulfate diméthylique; le résidu est disposé sur une assiette poreuse qui met rapidement en évidence des cristaux blancs.

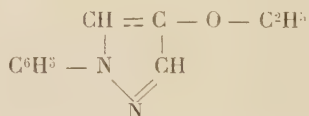
Dosage du sodium :

Substance	° 0 g. 248
SO ³ Na ² obtenu	0 g. 13 ²
Na trouvé : 17,2 0/0 ;	calculé : 16,7 0/0.

Si l'on traite la solution aqueuse du sel de sodium par la quantité équivalente d'acide sulfurique dilué qu'on épuise par l'éther, on sépare l'aldéhyde.



Ajoutons à solution alcoolique de cette aldéhyde, la quantité correspondante de phénylhydrazine, une coloration violette intense apparaît en même temps que se manifeste un dégagement de chaleur. Si l'on abandonne le liquide sur une soucoupe l'alcool s'évapore et de petits cristaux se forment répondant vraisemblablement par analogie avec le résultat de M. Lespieau (*C. R.*, 133, 2, 538) à la formule d'un pyrazol



II. — ACTION DE L'IODURE DE POTASSIUM

Si l'on verse une solution aqueuse de dialdéhyde dans une solution d'iodure de potassium, l'on voit apparaître aussitôt la coloration brune de l'iode. Ajoutons, après réaction, une solution diluée d'acide chlorhydrique, la coloration se fonce par suite de la mise en liberté d'une nouvelle quantité d'iode.

Les deux faits suivants, que j'ai établis, permettent d'expliquer ces réactions :

1° Le dégagement de l'iode provient de l'action de l'acide iodhydrique sur la dialdéhyde.

En effet, le sel de potassium de la dialdéhyde ne réagit pas sur l'iodure de potassium, tandis que l'aldéhyde elle-même réagit. C'est qu'en raison de ses propriétés acides, la solution de dialdéhyde mise en présence d'iodure de potassium, libère d'abord de l'acide iodhydrique, cet hydracide attaque ensuite la molécule organique.

2° La réaction s'opère avec arrachement de l'atome de brome. Pour le voir, il suffit de mettre en contact une solution de dialdéhyde acidulée par quelques gouttes d'acide azotique avec un léger excès d'iodure de potassium; l'iode apparaît; on ajoute un excès d'azotate d'argent et on recueille le précipité qui se forme. Ce dernier est un mélange de AgI et AgBr, duquel on peut extraire et même doser le brome en utilisant l'appareil de Baubigny et Chavanne.

Voici alors l'interprétation que je propose : on peut distinguer deux phases dans l'action de l'iodure de potassium :

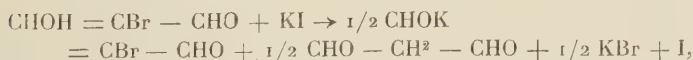
1° Mise en liberté de l'acide iodhydrique selon la formule :



2° Action de l'acide iodhydrique formé sur la moitié de l'aldéhyde salifiée :

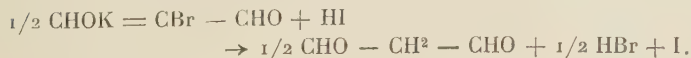


en additionnant les deux réactions, il vient :



donc 1 molécule de dialdéhyde libère 1 atome d'iode.

Si l'on ajoute maintenant un acide, il se produit une nouvelle quantité d'acide iodhydrique qui libérera un deuxième atome d'iode par le même mécanisme :



Il est du reste aisé de titrer l'iode dégagé à l'aide d'une solution d'hyposulfite N/10 (indicateur empois d'amidon); on obtient les résultats suivants :

- 1^o Substance dissoute dans l'eau . . . 0 g. 151
 Hyposulfite : 10 cm³ 2; Théorie : 10 cm³;
 2^o On acidule; nouvelle libération iode.
 Hyposulfite : 9 cm³ 7; Théorie : 10 cm³.

III. — ACTION DES MAGNÉSIENS MIXTES

La dialdéhyde, écrite sous sa forme énolique, présente deux fonctions susceptibles d'attaque par les dérivés de Grignard la fonction alcool et la fonction aldéhyde.

Or, on a déjà étudié l'action des magnésiens sur quelques composés à fonctions multiples, les résultats ont été très variables selon les cas. C'est ainsi que l'acétyl-acétate d'éthyle n'agit que par son oxydrile énolique, la β -dicétone également, mais l'éther acétylacétique monosubstitué par un alcoyle dans CH², donne avec un faible rendement, partiellement la réaction normale de son CO seul sur les magnésiens, et partiellement celle de son CO et de son CO²C²H⁵ à la fois; le dibenzoylméthane C⁶H⁵COCH²COC⁶H⁵ réagit par un seul de ses CO.

Quant à la dialdéhyde malonique elle réagit en grande partie sous la forme énolique CHOH = CBr — CHO; il se forme le complexe CH — (OMgBr) = CBr — CHO qui par action ultérieure de l'eau régénère l'aldéhyde primitive.

Cependant, le résultat de la réaction comprend une petite quantité de l'aldéhyde alcool CHO — CHBr — CHOH — CH³ et vraisemblablement du glycol CH³ — CHOH — CHBr — CHOH — CH³. Pour mettre ces corps en évidence, après destruction du magnésien par l'eau on décante la solution éthérée et on y ajoute une solution de potasse jusqu'à ce que le FeCl³ ne décèle dans la solution éthérée aucune trace de

forme énolique. On décante à nouveau cette solution éthérée, on chasse l'éther et on distille dans le vide (10 mm.), l'aldéhyde alcool passe à 80° (mais il subsiste un résidu que je n'ai pas eu en quantité suffisante pour le caractériser).

$$n = 1,5105$$

$$d = 1,5258$$

1° Dosage Br :

0 g. 202 de substance ;

20 cm³ de NO³Ag 0,1 n ;

6 cm³ 7 de SCN — NH⁴ 0,114 n ;

pBr, g. = 0 g. 97896.

Trouvé : 48,9 0/0 ; Calculé ; 47,9 0/0.

2° Cryoscopie :

$$P = 39 \text{ g.}$$

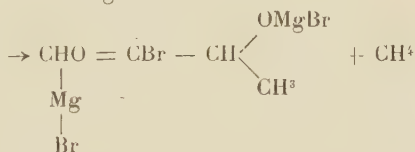
$$p = 1 \text{ g.}$$

$$c = 106$$

$$K = 39$$

$$M = 175 ; \quad \text{Calculé} = 167.$$

La formation de cette aldéhyde peut s'expliquer comme suit : le magnésien porte immédiatement son action sur la fonction oxydrile. Il bloque ainsi la forme énolique à l'état d'alcoolate mixte ; puis il attaque l'extrémité aldéhydique restée libre, en sorte que la réaction s'écrit :



Par l'action de l'eau, on obtient :



corps instable puisque ne renfermant aucune fonction aldéhyde capable de stabiliser la forme énolique qui se transforme alors dans la forme aldéhydique correspondante :



L'existence de la fonction aldéhydique est confirmée par le fait que ce corps pique douloureusement les yeux, colore intensément le réactif de Schiff et présente nettement la réaction bisulfite.

Remarque. — Dans son action sur la dialdéhyde malonique bromée, le magnésien a respecté le brome; ce dernier métalloïde fortement attaché à la molécule ne saurait être atteint que par des réactifs très énergiques tel l'éthylate de sodium ci-dessus mentionné.

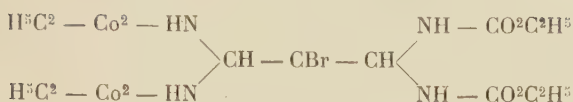
Action des réactifs de condensation.

Plusieurs de ces réactifs ont déjà été éprouvés parmi lesquels la phenylhydrazine (Lespieau) l'hydrazine, la semicarbazone (Claisen) : le résultat est analogue à celui observé dans le cas de l'acétal propargylique : par l'enlèvement de l'oxydrile énolique, il se forme des composés à chaîne fermée du type pyrazol.

En vue d'obtenir un composé plus simple, je me suis encore adressé à l'uréthane ; j'ai constaté alors la fixation de l'uréthane aux deux extrémités aldéhydiques.

Si l'on ajoute à une solution de dialdéhyde malonique bromée dans l'eau un large excès d'une solution aqueuse d'uréthane, il se forme progressivement une huile légèrement colorée qui émulsionne le milieu — Par évaporation dans le vide sulfurique cette huile se rassemble — Lavée à l'éther elle ne tarde pas à se solidifier — Le composé solide est soigneusement lavé à l'eau pour éliminer toute trace d'aldéhyde ou d'uréthane puis il est recristallisé par addition d'éther de pétrole à une solution saturée dans la benzine.

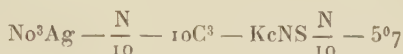
Après dessiccation à l'étuve pendant plusieurs heures pour chasser tout le liquide de cristallisation il fond au tube capillaire à la température 169-171° et répond à la formule :



ainsi que l'atteste l'analyse suivante :

Dosage de Brome :

Substance 0 g. 202



Br 0/0. . . 17,05 — Th. . . 16,98

Ce composé est soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole — Il ne développe pas au contact d'une solution de perchlorure de fer la coloration violette caractéristique de la forme énolique.

Conclusion.

Les parties essentielles des recherches qui viennent d'être exposées peuvent se résumer de la manière suivante :

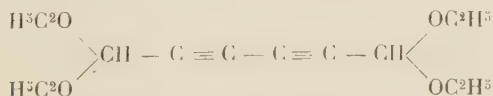
A. — RÉACTIONS DE L'ACÉTAL PROPARGYLIQUE

PREMIER TERME DE LA SÉRIE DES ACÉTALS ACÉTYLÉNIQUES

J'ai caractérisé nettement la fonction acétylénique par la formation classique des combinaisons cuivreuses et argentiques bien cristallisées et par suite susceptibles d'analyse.

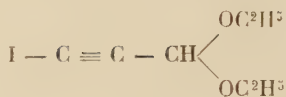
Ces deux composés ont été le point de départ de corps nouveaux :

Diacétal diacétylénique :

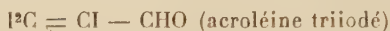


résultant de l'oxydation du précipité cuivreux.

Monoiodure :

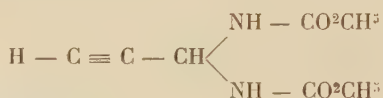


Triiodure :



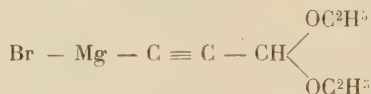
dérivant du traitement par l'iode du précipité argentique.

J'ai mis en évidence la fonction acétal par un produit de condensation avec l'uréthane :

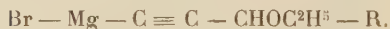


et différents composés obtenus à partir de l'urée.

J'ai étudié à fond l'action des magnésiens $\text{R} - \text{Mg} - \text{Br}$ sur l'acétal et montré qu'elle conduit selon les conditions expérimentales à deux magnésiens différents :



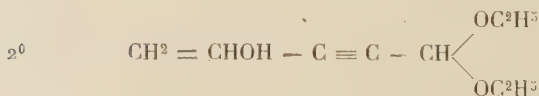
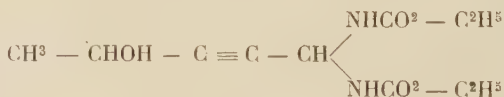
et



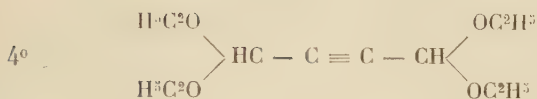
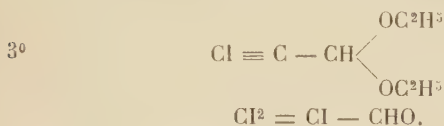
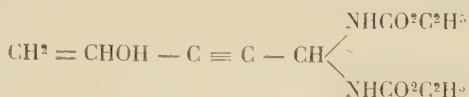
Le premier magnésien m'a permis de préparer une série de corps nouveaux, ou de retrouver les corps préparés par d'autres méthodes :



et son produit de condensation avec l'uréthane :



et son produit de condensation avec l'uréthane :



Le deuxième magnésien m'a conduit également à des corps nouveaux :

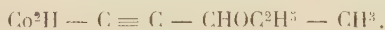
a) *Ethers-oxyde* :



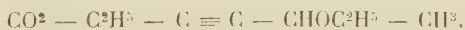
Dibromure :



Acide :



Ether-sel :



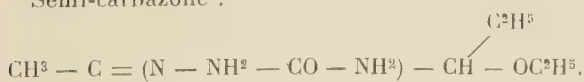
b) *Ether-oxyde* :



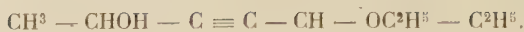
Cétone :



Semi-carbazone :



Alcool :



c) *Ether-oxyde* :



Sel de cuivre :



B. — DIALDÉHYDE MALONIQUE BROMÉE

Dans cette deuxième partie, je me suis attaché à l'étude physico-chimique de ce composé. J'ai précisé la nature de l'équilibre céto-énolique en solution alcoolique et déterminé l'influence de divers facteurs sur cet équilibre (temps, température). J'ai étudié le pH de ses solutions et montré comment le dosage de ce corps relevait d'une simple acidimétrie.

Au point de vue chimique, j'ai préparé toute une série de composés métalliques : sodium, cuivre, magnésien, zinc, nickel, cobalt.

J'ai étudié le comportement de ce corps vis-à-vis de la chaleur, des bases et des oxydants ainsi que la stabilité du brome dans la molécule.

Enfin, j'ai précisé l'action des magnésiens sur ce composé présentant deux fonctions susceptibles d'attaque ; j'ai mis en évidence un aldéhyde alcool bromé résultant de l'attaque simultanée des deux fonctions.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure. Mes remerciements et ma reconnaissance vont à mon Maître, M. le Professeur Lespieau, qui par ses conseils si hautement autorisés a bien voulu guider et orienter mes recherches. J'exprime également ma vive gratitude à MM. Prévost et Kirmann qui ont bien amicalement mis à ma disposition toutes les ressources de leur expérience.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les isotopes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 novembre 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

